

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-046948

(43)Date of publication of application : 14.03.1985

---

(51)Int.Cl. C03C 3/095  
C03C 3/102  
C03C 4/00

---

---

(21)Application number : 58-155440 (71)Applicant : NIPPON KOGAKU KK <NIKON>  
(22)Date of filing : 25.08.1983 (72)Inventor : KODAMA HIROYUKI

---

---

(54) GLASS HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX AND LOW DESPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled optical glass having stability to devitrification, low liquid phase temperature and melting temperature, suitable for mass production, comprising SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as main components.

CONSTITUTION: A blended raw material consisting of 2W9.5wt% SiO<sub>2</sub>, 10W 17wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤0.8), 30W60wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1W25wt% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1W20wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1W3wt% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0W20wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0W10wt% TiO<sub>2</sub>, 0W10wt% ZrO<sub>2</sub>, 0W 8wt% PbO, 0W5wt% ZnO, 0W5wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 0W3wt% F is optionally blended with a clarifier, melted at 1,300W1,400° C, clarified, uniformed with stirring, cast into a mold, and annealed, to give optical glass having high refractive index and low dispersion, containing neither ThO<sub>2</sub> and CdO harmful to the human body, nor expensive Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>, having optical constant values of 1.80W1.92 refractive index, and 33W50 Abbe's number.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-46948

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月14日

C 03 C 3/095  
3/102  
4/00

6674-4G  
6674-4G  
6674-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高屈折率低分散光学ガラス

⑮ 特 願 昭58-155440

⑯ 出 願 昭58(1983)8月25日

⑰ 発 明 者 児 玉 宏 之 東京都練馬区大泉学園町7-19-48

⑱ 出 願 人 日本光学工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

⑲ 代 理 人 弁理士 渡辺 隆男

明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率低分散光学ガラス

2. 特許請求の範囲

1 重量基準で下記組成より成り、屈折率  $n_d$  が 1.80 ~ 1.92、アッペ数  $\nu_d$  が 33 ~ 50 の光学恒数値を有する高屈折率低分散光学ガラス。

記

$SiO_2$  2 ~ 9.5%

$B_2O_3$  10 ~ 17%

ただし  $SiO_2 / B_2O_3 \leq 0.8$

$La_2O_3$  30 ~ 60%

$Yb_2O_3$  1 ~ 25%

$Nb_2O_5$  1 ~ 20%

$Ta_2O_5$  1 ~ 31%

$Y_2O_3$  0 ~ 20%

$TiO_2$  0 ~ 10%

$ZrO_2$  0 ~ 10%

$PbO$  0 ~ 8%

$ZnO$  0 ~ 5%

$Al_2O_3$  0 ~ 5%

F 0 ~ 3%

2 重量基準で下記組成より成り、屈折率  $n_d$  が 1.80 ~ 1.86、アッペ数  $\nu_d$  が 40 ~ 50 の光学恒数値を有する特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

記

$SiO_2$  4 ~ 9.5%

$B_2O_3$  12 ~ 17%

ただし  $SiO_2 / B_2O_3 \leq 0.8$

$La_2O_3$  30 ~ 50%

$Yb_2O_3$  1 ~ 25%

$Nb_2O_5$  1 ~ 5%

$Ta_2O_5$  1 ~ 26%

$Y_2O_3$  0 ~ 20%

$TiO_2$  0 ~ 10%

$ZrO_2$  0 ~ 10%

$PbO$  0 ~ 8%

$ZnO$  0 ~ 5%

$Al_2O_3$  0 ~ 5%

F 0 ~ 3%

- 3 重量基準で下記組成より成り、屈折率  $nd$  が 1.85 ~ 1.92、アッペ数  $\nu_d$  が 33 ~ 46 の光学恒数値を有する特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

## 記

$SiO_2$  2 ~ 6.5%

$B_2O_3$  10 ~ 16.5%

ただし  $SiO_2 / B_2O_3 \leq 0.8$

$La_2O_3$  40 ~ 60%

$Yb_2O_3$  1 ~ 25%

$Nb_2O_5$  2 ~ 10%

$Ta_2O_5$  10 ~ 31%

$Y_2O_3$  0 ~ 20%

$TiO_2$  0 ~ 10%

$ZrO_2$  0 ~ 10%

$PbO_2$  0 ~ 8%

$ZnO$  0 ~ 5%

$Al_2O_3$  0 ~ 5%

F 0 ~ 3%

## 3. 発明の詳細な説明

## (発明の技術分野)

本発明は、屈折率  $nd$  が 1.80 ~ 1.92、アッペ数  $\nu_d$  が 33 ~ 50 の光学恒数値を有する高屈折率低分散の光学ガラス、特に人体に有害な酸化トリウム ( $ThO_2$ ) 及び酸化カドミウム ( $CdO$ ) 並びに高価で資源的にも希少な酸化カドリニウム ( $Gd_2O_3$ ) 及び酸化ハフニウム ( $HfO_2$ ) を含まない高屈折率低分散の光学ガラスに関する。

## (発明の背景)

従来、このような高屈折率低分散領域の光学ガラスには、必須成分の一種として  $ThO_2$  や  $CdO$  が使用されてきたが、これらの成分はいずれも人体に有害であるために使用は避けるべきである。

そのため、 $ThO_2$  や  $CdO$  に代えて  $Gd_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、又は  $HfO_2$  を使用する高屈折率低分散光学ガラスが発明された。しかしながら、 $Gd_2O_3$  及び  $HfO_2$  は高価でしかも資源的にも希少であるので、その使用は好ましくない。

一方、 $Yb_2O_3$  を使用する高屈折率低分散の光学ガラスに特公昭53-25323号公報や特開昭56-78447号公報に報告があるが、前者は  $B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 - Ta_2O_5$  系のガラスであり、失透に対する安定性が充分ではなく、そのため工業的規模で生産するには適していない、また後者は  $SiO_2 - B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3$  系のガラスであり、このガラスは  $SiO_2$  の含有量が10重量% (以下、特に断りのない限り、%は重量基準である) 以上と多い。しかも  $SiO_2 / B_2O_3$  の重量比が実施例18, 22, 33, 37, 41及び43を除いて総て  $SiO_2 / B_2O_3 \geq 1$  であり、本発明者の実験によると、 $SiO_2$  が10%以上で、 $SiO_2 / B_2O_3$  が1以上であると液相温度や熔融温度が著しく低くなり、生産に不適格であることが判った。加えて実施例18, 22, 23, 37及び43のガラスは、いずれも屈折率  $nd$  が1.80より小さく、本発明の目的とする高屈折率を満足しない。また実施例41のガラスは、 $nd$  が1.84と高屈折率であるが、 $\nu_d$  が36.2と低く高

分散である。このことは、後述する本発明の実施例15のガラスが  $nd$  が1.84と同じであるにもかかわらず、 $\nu_d$  が43.7と高く低分散であることと比較すれば容易に理解されるであろう。

## (発明の目的)

従って、本発明の目的は、屈折率  $nd$  が1.80 ~ 1.92、アッペ数  $\nu_d$  が33 ~ 50の光学恒数の領域に属する高屈折率低分散の光学ガラスであって、人体に有害な  $ThO_2$  や  $CdO$  並びに高価で資源的にも希少な  $Gd_2O_3$  や  $HfO_2$  を含まず、しかも失透に対して安定であると共に液相温度及び熔融温度が低く、そのため工業的規模での生産が可能なガラス組成物を提供することにある。

## (発明の概要)

本発明者は、 $SiO_2 - B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$  の6成分系光学ガラスについて鋭意研究の結果、以下に示す特定組成範囲のものが目的とする光学ガラスを提供することを見出し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は重量基準で下記組成：

$\text{SiO}_2$	2 ~ 9.5%
$\text{B}_2\text{O}_3$	10 ~ 17%
ただし $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.8$	
$\text{La}_2\text{O}_3$	30 ~ 60%
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1 ~ 25%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1 ~ 20%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1 ~ 31%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0 ~ 20%
$\text{TiO}_2$	0 ~ 10%
$\text{ZrO}_2$	0 ~ 10%
$\text{PbO}$	0 ~ 8%
$\text{ZnO}$	0 ~ 5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 ~ 5%
F	0 ~ 3%

を有し、 $n_d = 1.80 \sim 1.92$ 、 $\nu_d = 33 \sim 50$ の高屈折率低分散光学ガラスを提供する。

本発明に於いて各成分の割合を上記範囲に限定した理由は次の通りである。

$\text{SiO}_2$  が 2% 未満ではガラス融液の粘度が低く失透に対する安定性が低く、逆に 9.5% を越える

と溶解性が熱くなり未溶微物を生じ易く、ガラスの均質性を損ったからである。

$\text{B}_2\text{O}_3$  が 10% 未満では失透に対して不安定で、逆に 17% を越えると目的とする高い屈折率が得られなかったからである。

$\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$  の重量比は 0.8 を越えると、液相温度及び熔融温度が高くなり、失透安定性も低下したからである。

$\text{La}_2\text{O}_3$  は 30% 未満では目的とする高屈折率が得られず、逆に 60% を越すと、失透に対して不安定になったからである。

$\text{Yb}_2\text{O}_3$  は 1% 未満では目的とする低分散ガラスが得られず、逆に 25% を越えると失透に対して不安定になったからである。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  は 1% 未満及び 20% を越えると失透に対する安定性が低下し、また 20% を越えたときには着色度も悪化したからである。

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  は 1% 未満及び 31% を越えると失透に対する安定性が低下したからである。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  はアッベ数を向上させ、化学的耐久性を

向上させるので添加してもよいが、20% を越えると失透に対する安定性が低下した。

$\text{TiO}_2$  は屈折率を高め、化学的耐久性を向上させるので添加してもよいが、10% を越えると着色が強くなり実用に供し得ない。

$\text{ZrO}_2$  は屈折率を高め、化学的耐久性を向上させるので添加してもよいが、10% を越えると失透に対する安定性が低下した。

$\text{PbO}$  は屈折率を高めるので添加してもよいが、8% を越えると着色が強くなり実用に供しえない。

$\text{ZnO}$  は失透に対する安定性を向上させるので添加してもよいが、5% を越えると目的とする高屈折率ガラスが得られなかった。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  も失透に対する安定性を向上させるので添加してもよいが、5% を越えると目的とする高屈折率ガラスが得られなかった。

F も失透に対する安定性を向上させるので添加してもよいが、その弾縮性の故に 3% を越えると成形上の欠点が生じ均質なガラスが得られなかった。

その他、本発明の目的に反しない限り少量の他の元素例えば  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  のようなアルカリ土類金属酸化物や  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  のようなアルカリ金属酸化物を添加してもよいが、 $\text{W O}_3$  はガラスの透過率を低下させるので添加してはならない。

本発明の組成範囲のうち、次に示す組成範囲：

$\text{SiO}_2$	4 ~ 9.5%
$\text{B}_2\text{O}_3$	12 ~ 17%
ただし $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.8$	
$\text{La}_2\text{O}_3$	30 ~ 50%
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1 ~ 25%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1 ~ 5%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1 ~ 26%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0 ~ 20%
$\text{TiO}_2$	0 ~ 10%
$\text{ZrO}_2$	0 ~ 10%
$\text{PbO}$	0 ~ 8%
$\text{ZnO}$	0 ~ 5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 ~ 5%

F 0 ~ 3%  
 からなるガラスは、失透に対する安定性にすぐれ、屈折率  $n_d$  が 1.80 ~ 1.86、アッペ数  $\nu_d$  が 40 ~ 50 の光学恒数値を有する(第1実施態様)。

また本発明の組成範囲のうち、次に示す組成範囲:

$\text{SiO}_2$	2 ~ 6.5%
$\text{B}_2\text{O}_3$	10 ~ 16.5%
ただし $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.8$	
$\text{La}_2\text{O}_3$	40 ~ 60%
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1 ~ 25%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	2 ~ 10%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	10 ~ 31%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0 ~ 20%
$\text{TiO}_2$	0 ~ 10%
$\text{ZrO}_2$	0 ~ 10%
$\text{PbO}$	0 ~ 8%
$\text{ZnO}$	0 ~ 5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 ~ 5%
F	0 ~ 3%

からなるガラスは、失透に対する安定性にすぐれ、屈折率  $n_d$  が 1.85 ~ 1.92、アッペ数  $\nu_d$  が 33 ~ 46 の光学恒数値を有する(第2実施態様)。

本発明にかかる光学ガラスは、各成分の原料として各々相当する酸化物、炭酸塩、硝酸塩又は場合によりフッ化物等を使用し、所定の割合に秤取り、必要ならば消泡剤を加え、粉末で十分混合して調合原料と成し、これを 1300 ~ 1400 °C に加熱した電気炉中の白金るつぼに投入し、溶融消泡後、攪拌均一化してから鉄製の鍋型に満込み、徐冷して製造することができる。

(実施例)

次に本発明にかかる実施例の組成(数値はいずれも重量%)、屈折率( $n_d$ )、アッペ数( $\nu_d$ )を表1に示す。

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{SiO}_2$	700	700	700	700	900	700	500	600
$\text{B}_2\text{O}_3$	1600	1600	1600	1600	1600	1300	1400	1200
$\text{La}_2\text{O}_3$	4000	4500	4200	4100	3800	4400	4400	4600
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	900	1700	1100	500	1800	900	900	500
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	200	200	600	200	400	500	500	700
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1300	1300	1800	2500	1300	1600	1700	1600
$\text{Y}_2\text{O}_3$	400			200				400
$\text{TiO}_2$				200	200	600	600	400
$\text{ZrO}_2$	500							
$\text{PbO}$								
$\text{ZnO}$								
$\text{Al}_2\text{O}_3$								
F								
$n_d$	1.838700	1.828140	1.842550	1.841640	1.820420	1.876520	1.880260	1.896530
$\nu_d$	4328	4431	4066	4122	4309	3959	3939	3802

表 1 (続き)

実施例	9	10	11	12	13	14	15	16
$\text{SiO}_2$	600	700	700	500	300	700	700	700
$\text{B}_2\text{O}_3$	1700	1600	1600	1500	1500	1600	1600	1600
$\text{La}_2\text{O}_3$	4380	4500	4200	4400	4800	4100	5000	4800
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1400	1000	900	900	300	2100	1100	500
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	400	200	800	500	700	200	400	200
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	500	1100	1500	1600	1800	1300	500	1300
$\text{Y}_2\text{O}_3$	400	300			200		200	400
$\text{TiO}_2$			300	600	400		500	500
$\text{ZrO}_2$	500	600						
$\text{PbO}$								
$\text{ZnO}$								
$\text{Al}_2\text{O}_3$								
F	1.20							
$n_d$	1.825511	1.837440	1.852150	1.877970	1.903290	1.826640	1.840200	1.841740
$\nu_d$	4393	4350	3958	3980	3781	4432	4374	4317

( 発明の効果 )

以上の通り、本発明によれば人体に有害な $\text{ThO}_2$ や $\text{CeO}_2$ 並びに高価で資源的にも希少な $\text{Gd}_2\text{O}_3$ や $\text{HfO}_2$ を使用せずに  $n_d=1.80\sim1.92$ 、 $\nu_d=33\sim50$ の光学恒数を有する高屈折率低分散の光学ガラスが得られ、しかもそれは失透に対して安定であると共に液相温度及び熔融温度が低く、そのため工業的規模での量産が可能である。

出願人 日本光学工業株式会社

代理人 渡 辺 隆 男